

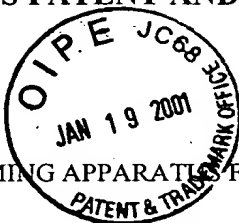
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Makoto HARADA, et al.

SERIAL NO: 09/684,776

FILED: October 10, 2000

FOR: CARBON MONOXIDE TRANSFORMING APPARATUS FOR FUEL CELL AND FUEL CELL POWER GENERATING SYSTEM



GAU: 1745

EXAMINER:

E.A.J.  
1/29/01

#3

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number PCT/JP00/00716, filed February 9, 2000, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-032454	February 10, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED  
TECHNOLOGY CENTER 1700  
JAN 30 2001

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*Joseph A. Scafetta, Jr.*

Marvin J. Spivak  
Registration No. 24,913

Joseph A. Scafetta, Jr.  
Registration No. 26,803

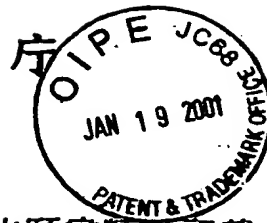


22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

09/684,776

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



# 3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 2 月 1 0 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 0 3 2 4 5 4 号

出 願 人

Applicant (s):

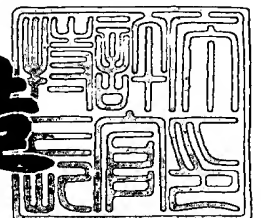
株式会社東芝

RECEIVED  
JAN 23 2001  
TECHNOLOGY CENTER 1700

2 0 0 0 年 1 0 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 8 7 8 2 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 A009900576

【提出日】 平成11年 2月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C10K 3/00  
H01M 8/00

【発明の名称】 燃料電池用一酸化炭素変成装置および燃料電池発電システム

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 東芝アイテック株式会社内

【氏名】 肥塚 淳次

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東芝京浜事業所内

【氏名】 和田 克也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東芝京浜事業所内

【氏名】 原田 亮

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東芝京浜事業所内

【氏名】 吉野 正人

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用一酸化炭素変成装置および燃料電池発電システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に塩基点を持つ担体に少なくとも白金またはパラジウムを担持させた触媒を備えることを特徴とする燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 2】 前記触媒は、表面に塩基点を持つ担体が酸化チタンからなり、この担体に白金を担持させた構成を有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 3】 前記触媒は、表面に塩基点を持つ担体が酸化チタンからなり、この担体に白金および希土類元素を担持させた構成を有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 4】 前記希土類元素は、ランタンおよびセリウムから選ばれる少なくとも 1 つの元素であることを特徴とする請求項 3 記載の燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 5】 前記白金および希土類元素は、前記酸化チタン担体にそれぞれ 0. 1～3 重量%、0. 3～3 重量%の割合で担持されることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 6】 前記触媒は、表面に塩基点を持つ担体が酸化亜鉛からなり、この担体にパラジウムを担持させた構成を有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 7】 前記触媒は、表面に塩基点を持つ担体が酸化鉄からなり、この担体にパラジウムおよび希土類元素を担持させた構成を有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 8】 前記希土類元素は、ランタンおよびセリウムから選ばれる少なくとも 1 つの元素であることを特徴とする請求項 7 記載の燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 9】 前記パラジウムおよび希土類元素は、前記酸化鉄担体にそれぞれ 0. 5～5 重量%、1～3 重量%の割合で担持されることを特徴とする請求

項 7 または 8 記載の燃料電池用一酸化炭素変成装置。

【請求項 1 0】 少なくとも原燃料を水素リッチな改質ガスに変換する改質装置と、

前記改質装置からの改質ガスが導入され、表面に塩基点を持つ担体に少なくとも白金またはパラジウムを担持させた触媒を有する一酸化炭素変成装置と、

前記変成装置からの変成ガスが導入される燃料極を有する燃料電池とを具備したことを特徴とする燃料電池発電システム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内部に充填される触媒を改良した燃料電池用一酸化炭素変成装置および原燃料を改質した改質ガスを変成する前記変成装置が組み込まれた燃料電池発電システムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、りん酸型燃料電池、固体高分子燃料電池等の燃料電池が実用化され、かつ更なる研究、開発がなされている。このような燃料電池は、燃料極に水素（または水素を含むガス）、酸化剤極に酸素（例えば空気のような酸素を含むガス）を供給して、水素と酸素の電気化学的反応で発電するものである。

【0 0 0 3】

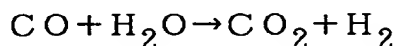
しかしながら、燃料極に供給される純水素はコスト等の面から一般的に使用されず、専ら天然ガス、都市ガス、プロパンのような炭化水素が用いられている。また、メタノールのようなアルコールを原燃料として、これらを改質器で、蒸気改質あるいは酸素（あるいは空気等）による部分酸化で変換された水素リッチな改質ガスを燃料極用ガスとして用いている。

【0 0 0 4】

前記改質ガスは、水素を主成分として、炭酸ガス、一酸化炭素等を含む組成を有する。これら副成分の中で、一酸化炭素は燃料電池における前記水素－酸素の電気化学反応を妨害する。このため、前記一酸化炭素量を低減すると共に、原燃

料から効率良く、水素を生成させる観点から前記一酸化炭素を一酸化炭素変成装置で処理することが行われている。この変成装置は、次式のように一酸化炭素（CO）と水蒸気とを反応させて水素と炭酸ガスに変換（変成）して、通常 1 % 以下まで CO を低減させるものである。

【0 0 0 5】



この反応は発熱反応で、低温ほど反応の平衡は右側に移行して CO 濃度は低くなるものの、反応速度は小さくなるので、それだけ反応器が大きくなる。

【0 0 0 6】

ところで、従来の一酸化炭素変成装置としては、ガスの供給管および排出管を有する装置本体に低温シフト触媒といわれる銅－酸化亜鉛－アルミナを主成分とする触媒（Cu－ZnO 系低温シフト触媒）を充填した構造のものが知られている。この銅－酸化亜鉛系の触媒は、比較的低温でも高活性で、通常、200℃～250℃、触媒量も 1 リットル／kw（定格出力）程度で、CO 濃度も 0.5 % 以下に低減することが可能である。

【0 0 0 7】

また、前記触媒は銅が活性発現の起点として作用し、銅の比表面積に依存することは良く知られている。このため、銅は触媒中に非常に細かい微粒子として分散させることが必要であるが、この微粒子化組織に起因して高温で使用すると、シンタリングにより劣化しやすく、例えば 270℃ 以上で長時間使用すると寿命が短くなるといわれている。前述したように一酸化炭素の変成反応は発熱反応で、反応が進むにつれて、触媒層の温度が上昇するため、前記 Cu－ZnO 系低温シフト触媒を用いる場合には一酸化炭素変成装置に冷却機能を取り付けることが多い。

【0 0 0 8】

このような Cu－ZnO 系低温シフト触媒を用いた一酸化炭素変成装置は、当然、化学工業用の大規模な水素製造装置に適用され、優れた実績が認められている。これは、化学工業用では起動／停止が少なく、定常運転が一般的、つまり前記触媒に対して過度な負荷変動を与えないためである。



【0 0 0 9】

これに対し、燃料電池発電システムでは起動／停止が頻繁になされ、かつ負荷変動への早い応答性が要求されている。特に、最近の固体高分子燃料電池のように車載への応用の場合には起動／停止、負荷変動が著しいものと予測される。さらに、燃料電池発電システムでは系は密閉系ではなく、停止時には多少なりとも外気の侵入は避けられない。このように燃料電池発電システムでは触媒への影響が化学工業用と著しく異なり、過酷である。

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

上述した従来の燃料電池用一酸化炭素変成装置では、銅一酸化亜鉛系触媒が空气中、室温で酸化されるので、起動時に触媒の還元が必要になり、迅速な起動が困難であり、かつ耐熱性の改善も課題であった。

【0 0 1 1】

本発明は、かかる従来の事情に対処してなされたものであり、迅速な起動ができ、かつ操作温度範囲が広い燃料電池用一酸化炭素変成装置を提供することを目的とする。

【0 0 1 2】

本発明は、迅速な起動ができ、かつ操作温度範囲が広い一酸化炭素変成装置を備えた効率運転が可能な燃料電池発電システムを提供することを目的とする。

【0 0 1 3】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明に係わる燃料電池用一酸化炭素変成装置は、表面に塩基点を持つ担体に少なくとも白金またはパラジウムを担持させた触媒を備えることを特徴とするものである。

【0 0 1 4】

本発明に係わる燃料電池用一酸化炭素変成装置において、前記触媒は表面に塩基点を持つ担体が酸化チタンからなり、この担体に白金を担持させた構成を有することが好ましい。

【0 0 1 5】

本発明に係わる燃料電池用一酸化炭素変成装置において、前記触媒は表面に塩基点を持つ担体が酸化チタンからなり、この担体に白金および希土類元素を担持させた構成を有することが好ましい。前記希土類元素は、ランタンおよびセリウムから選ばれる少なくとも1つの元素であることが好ましい。前記白金および希土類元素は、前記酸化チタン担体にそれぞれ0.1～3重量%、0.3～3重量%の割合で担持されることが好ましい。

【0016】

本発明に係わる燃料電池用一酸化炭素変成装置において、前記触媒は表面に塩基点を持つ担体が酸化亜鉛からなり、この担体にパラジウムを担持させた構成を有することが好ましい。

【0017】

本発明に係わる燃料電池用一酸化炭素変成装置において、前記触媒は表面に塩基点を持つ担体が酸化鉄からなり、この担体にパラジウムおよび希土類元素を担持させた構成を有することが好ましい。前記希土類元素は、ランタンおよびセリウムから選ばれる少なくとも1つの元素であることが好ましい。前記パラジウムおよび希土類元素は、前記酸化鉄担体にそれぞれ0.5～5重量%、1～3重量%の割合で担持されるが好ましい。

【0018】

本発明に係わる燃料電池発電システムは、少なくとも原燃料を水素リッチな改質ガスに変換する改質装置と、

前記改質装置からの改質ガスが導入され、表面に塩基点を持つ担体に少なくとも白金またはパラジウムを担持させた触媒を有する一酸化炭素変成装置と、

前記変成装置からの変成ガスが導入される燃料極を有する燃料電池とを具備したことを特徴とするものである。

【0019】

【発明の実施の態様】

以下、本発明に係わる燃料電池発電システムの形態を図1を参照して説明する。

【0020】

図 1 は、燃料電池として、例えば固体高分子燃料電池を組み込んだ燃料電池発電システムを示す。第 1 熱交換器 1 0<sub>1</sub>、脱硫器 2 0、改質器 3 0、第 2 熱交換器 1 0<sub>2</sub>、一酸化炭素変成装置 4 0、一酸化炭素精製器 5 0 および燃料電池 6 0 は、配管 4 を介して順次連結されている。

【0 0 2 1】

原燃料（例えば都市ガス）は、配管 1 を通して前記第 1 熱交換器 1 0<sub>1</sub> に導入され、予熱される。この予熱された原燃料は、前記脱硫器 2 0 に導入されて、ここで原燃料中の硫黄分が除去された後、前記改質器 3 0 に導入される。

【0 0 2 2】

空気は、配管 2 を通して前記第 1 熱交換器 1 0<sub>1</sub> に導入されて同様に予熱され、この予熱空気は配管 2 を通して前記脱硫器 2 0 と前記改質器 3 0 の間の配管 1 から前記改質器 3 0 に導入される。

【0 0 2 3】

水は、配管 3 を通して前記第 1 熱交換器 1 0<sub>1</sub> に導入され、さらに配管 3 を通して前記第 2 熱交換器 1 0<sub>2</sub> に導入され、これらの熱交換器 1 0<sub>1</sub>、1 0<sub>2</sub> を通過する間に加熱されて水蒸気になり、この水蒸気はバイパス配管 5 を通して前記脱硫器 2 0 と前記改質器 3 0 の間の配管 1 から前記改質器 3 0 に導入される。

【0 0 2 4】

前記改質器 3 0 に導入された前記予熱原燃料、予熱空気および水蒸気は、ここで水素、一酸化炭素、炭酸ガス、水蒸気及び窒素等からなる改質ガスに変換される。

【0 0 2 5】

改質ガスは、前記第 2 熱交換器 1 0<sub>2</sub> を通過する間に所定の温度まで冷却され、冷却された改質ガスは触媒が充填された前記一酸化炭素変成装置 4 0 に導入され、ここで改質ガス中の一酸化炭素と水蒸気とが反応して、水素と炭酸ガスに変換される。一酸化炭素濃度は、出口温度にも依存するが所定の濃度（例えば 1 % 以下）まで低減される。

【0 0 2 6】

変成された水素および炭酸ガスを含むガスは、一酸化炭素精製器 5 0 に導入され

、ここで残留一酸化炭素を除去（例えばCO濃度を約50ppm以下まで低減）し、燃料電池60の燃料極61に導入される。同時に、空気が配管2を通して前記燃料電池60の酸化剤極62に導入され、発電される。

## 【0027】

前記燃料電池60の酸化剤極62で生成した水は、廃空気とともに配管6を通して気水分離器70に導入され、ここで水が分離され、廃空気はそのまま放出される。前記気水分離器70で分離された水は、配管7を通して燃料電池60の冷却水として冷却部62で循環使用される。また、分離された水の一部は水供給ラインである前記配管3を通して前述した改質のための水蒸気として利用される。さらに、燃料極61の廃ガスには未利用の水素等の可燃分が残っているので、廃ガスは配管8を通して燃焼器80で燃焼され、この燃焼ガスは前記第1熱交換器10<sub>1</sub>に導入して予熱のための熱源として利用した後、大気に放出される。

## 【0028】

前記一酸化炭素変成装置40は、例えば図2に示すようにガスの入口41および出口42を有する反応容器43と、前記ガス入口41およびガス出口42付近の前記反応容器43内に配置された目皿44、45と、前記目皿44、45間の前記容器43内に充填された触媒46と、前記容器43内に配置され、前記触媒46の反応（発熱反応）に伴う温度上昇を防ぐための冷却媒が流通される冷却コイル47とから構成されている。

## 【0029】

前記一酸化炭素変成装置40に用いられる触媒46は、固体表面に塩基点を持つ担体に少なくとも白金またはパラジウムを担持させたものである。この固体表面に塩基点を持つ担体としては、例えば酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム等を用いることができる。特に、以下に説明する担体と、担持金属である白金またはパラジウム等とを組み合わせた触媒が好ましい。

## 【0030】

## (1) 触媒

この触媒は、酸化チタンからなる担体に白金を担持させた構成を有する。前記

白金は、前記担体に対して 0. 1 ～ 3 重量%の割合で担持させることが好ましい。前記白金の担持割合を 0. 1 重量%未満にすると、良好な触媒活性を有する触媒を得ることが困難になる。一方、前記白金の担持割合が 3 重量%を超えると、それ以上の触媒活性を高めることが困難であるばかりか、かえって貴金属の使用量の増加によりコスト高になる恐れがある。

【 0 0 3 1 】

( 2 ) 触媒

この触媒は、酸化チタンからなる担体に白金および希土類元素を担持させた構成を有する。このような触媒は、助触媒として作用する希土類元素との相乗効果により一層優れた触媒活性を有する。

【 0 0 3 2 】

前記白金および希土類元素は、前記酸化チタン担体にそれぞれ 0. 1 ～ 3 重量%、0. 3 ～ 3 重量%の割合で担持されることが好ましい。前記白金の担持割合を 0. 1 重量%未満にすると、良好な触媒活性を有する触媒を得ることが困難になる。一方、前記白金の担持割合が 3 重量%を超えると、それ以上の触媒活性を高めることが困難であるばかりか、かえって貴金属の使用量の増加によりコスト高になる恐れがある。前記希土類元素の担持割合を 0. 3 重量%未満にすると、その添加効果を十分に発現することが困難になる。一方、前記希土類元素の担持割合が 3 重量%を超えるとそれ以上の助触媒作用を高めることが困難であるばかりか、かえって使用量の増加によりコスト高になる恐れがある。希土類元素の中では特にランタン、セリウムが顕著な効果を示すため有効である。

【 0 0 3 3 】

( 3 ) 触媒

この触媒は、酸化チタンからなる担体にパラジウムを担持させた構成を有する。前記パラジウムは、前記担体に対して 0. 8 ～ 8 重量%の割合で担持させることが好ましい。前記パラジウムの担持割合を 0. 8 重量%未満にすると、良好な触媒活性を有する触媒を得ることが困難になる。一方、前記パラジウムの担持割合が 8 重量%を超えると、それ以上の触媒活性を高めることが困難であるばかりか、かえって貴金属の使用量の増加によりコスト高になる恐れがある。

【 0 0 3 4 】

( 4 ) 触媒

この触媒は、酸化亜鉛からなる担体にパラジウムを担持させた構成を有する。前記パラジウムは、前記触媒 ( 3 ) と同様な理由から前記担体に対して 0. 8 ～ 8 重量%の割合で担持させることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

( 5 ) 触媒

この触媒は、酸化鉄からなる担体にパラジウムおよび希土類元素を担持させた構成を有する。このような触媒は、助触媒として作用する希土類元素との相乗効果により一層優れた触媒活性を有する。

【 0 0 3 6 】

前記パラジウムおよび希土類元素は、前記酸化鉄担体にそれぞれ 0. 5 ～ 5 重量%、1 ～ 3 重量%の割合で担持されることが好ましい。前記パラジウムの担持割合を 0. 5 重量%未満にすると、良好な触媒活性を有する触媒を得ることが困難になる。一方、前記パラジウムの担持割合が 5 重量%を超えると、それ以上の触媒活性を高めることが困難であるばかりか、かえって貴金属の使用量の増加によりコスト高になる恐れがある。前記希土類元素の担持割合を 1 重量%未満にすると、その添加効果を十分に発することが困難になる。一方、前記希土類元素の担持割合が 3 重量%を超えるとそれ以上の助触媒作用を高めることが困難であるばかりか、かえって使用量の増加によりコスト高になる恐れがある。希土類元素の中では特にランタン、セリウムが顕著な効果を示すため有効である。

【 0 0 3 7 】

前記 ( 1 ) ～ ( 5 ) の触媒は、例えば次のような方法により製造される。まず、酸化チタン粉末、酸化亜鉛粉末または酸化鉄粉末と炭素 ( 結合剤 ) とを造粒機で 3 ～ 4 mm の球状多孔質体に造粒して担体を作製する。つづいて、この担体に塩化白金酸水溶液 ( 担持金属が白金の場合 ) 、塩化パラジウム水溶液 ( 担持金属がパラジウムの場合 ) 、希土類元素の硝酸塩水溶液を所定量含浸し、所定の温度 ( 例えば 1 2 0 ℃ 程度の温度 ) で乾燥し、空气中、3 0 0 ～ 5 0 0 ℃ で焼成する。この後、水素を含む還元雰囲気下、3 0 0 ～ 5 0 0 ℃ の温度で 3 ～ 4 時間還元

処理して触媒を製造する。

【 0 0 3 8 】

なお、担持金属として希土類元素を併用した触媒を製造する場合には塩化白金酸水溶液または塩化パラジウム水溶液を担体に含浸する前に、希土類元素の硝酸塩水溶液を前記担体に所定量含浸することが好ましい。

【 0 0 3 9 】

以上説明した本発明に係わる一酸化炭素変成装置において、例えば図 2 に示すように入口 4 1 から例えば 3 0 0 ℃ の改質ガスを反応容器 4 3 内に導入すると、その内部に充填された触媒 4 6 に接触して、改質ガス中の CO は水蒸気と反応して、水素と炭酸ガスに変換される。このような反応ににおいて、前記触媒として固体表面に塩基点を持つ担体に少なくとも白金またはパラジウムを担持させたものを用いることによって、空気中で容易に酸化されず、還元操作を省略できるため、起動を短時間で行うことができる。また、1 0 0 ℃ 以上の耐熱性を有するため、操作温度を広げることが可能になる。例えば 3 0 0 ℃ で操作しても劣化が殆ど生じることなく、長期間にわたって優れた触媒活性を維持できる。

【 0 0 4 0 】

特に、前記 ( 1 ) ～ ( 5 ) の触媒は、空気中で酸化されず、優れた安定性とより一層優れた耐熱性を有し、極めて長期間にわたって優れた触媒活性を維持することができる。

【 0 0 4 1 】

なお、前記反応は発熱を伴うために反応途中で温度が上昇するが、前記反応容器 4 3 内に冷却媒が流通される冷却コイル 4 7 を配置することにより冷却され、出口 4 2 からのガス温度を例えば 2 5 0 ℃ 以下でき、かつ CO も 5 % 程度まで低減することができる。温度は冷却媒の流量によりコントロールされる。冷却媒は、通常燃料電池本体の冷却水 ( 7 0 ℃ 程度 ) を利用する。

【 0 0 4 2 】

したがって、コンパクトで、かつ長期間にわたって CO 濃度も効率よく低減することが可能な一酸化炭素変成装置を実現できる。

【 0 0 4 3 】

また、燃料電池発電システムでは通常、停止中にガスの放出口からの空気の逆流は避けられない。分散電源としての定置型燃料電池発電システムでは不活性ガスによるパージ等により、緩和していることが可能である。しかしながら、車載用燃料電池発電システムではボンベ等を搭載するのも非現実的であり、更に頻繁な起動／停止に対応するのは不可能に近い。

## 【 0 0 4 4 】

前述した図 1 に示す本発明の燃料電池発電システムは、空気中で容易に酸化されず、優れた安定性と優れた耐熱性を有する触媒が充填された一酸化炭素変成装置を備えるため、停止後、迅速に起動することができ、車の動力源等に有効に利用することができる。

## 【 0 0 4 5 】

## 【実施例】

以下、本発明の好ましい実施例を説明する。

## 【 0 0 4 6 】

## (実施例 1)

まず、市販の酸化チタン粉末と炭素（結合剤）とを造粒機で 3 ～ 4 m m の球状多孔質体に造粒して担体を作製する。つづいて、この担体に塩化白金酸水溶液を所定量含浸し、1 2 0 ℃程度の温度で乾燥し、空气中、5 0 0 ℃で焼成した。この後、水素を含む還元雰囲気下、4 0 0 ℃の温度で 4 時間還元処理して下記表 1 に示す組成の触媒（P t / T i O<sub>2</sub>系触媒）を製造した。

## 【 0 0 4 7 】

## (実施例 2)

まず、実施例 1 と同様な酸化チタン担体に硝酸セリウム水溶液を所定量含浸し、さらに塩化白金酸水溶液を所定量含浸した後、1 2 0 ℃程度の温度で乾燥し、空气中、5 0 0 ℃で焼成した。この後、水素を含む還元雰囲気下、4 0 0 ℃の温度で 4 時間還元処理して下記表 1 に示す組成の触媒（P t - C e O<sub>2</sub> / T i O<sub>2</sub>系触媒）を製造した。

## 【 0 0 4 8 】

## (実施例 3、4)



まず、実施例 1 と同様な酸化チタン担体に硝酸セリウム水溶液、硝酸ランタン水溶液および塩化白金酸水溶液をこの順序で所定量含浸した後、120℃程度の温度で乾燥し、空气中、500℃で焼成した。この後、水素を含む還元雰囲気下、400℃の温度で4時間還元処理して下記表 1 に示す組成の 2 種の触媒 ( $\text{Pt}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  系触媒) を製造した。

【0049】

(実施例 5)

まず、実施例 1 と同様な酸化チタン担体に塩化パラジウム水溶液を所定量含浸した後、120℃程度の温度で乾燥し、空气中、500℃で焼成した。この後、水素を含む還元雰囲気下、500℃の温度で4時間還元処理して下記表 1 に示す組成の触媒 ( $\text{Pd}/\text{TiO}_2$  系触媒) を製造した。

【0050】

(実施例 6)

まず、市販の酸化亜鉛末と炭素(結合剤)とを造粒機で3~4mmの球状多孔質体に造粒して担体を作製する。つづいて、この担体に塩化パラジウム水溶液を所定量含浸した後、120℃程度の温度で乾燥し、空气中、500℃で焼成した。この後、水素を含む還元雰囲気下、500℃の温度で4時間還元処理して下記表 1 に示す組成の触媒 ( $\text{Pd}/\text{ZnO}$  系触媒) を製造した。

【0051】

(実施例 7)

まず、市販の酸化鉄末と炭素(結合剤)とを造粒機で3~4mmの球状多孔質体に造粒して担体を作製する。つづいて、この担体に硝酸セリウム水溶液、硝酸ランタン水溶液および塩化パラジウム水溶液をこの順序で所定量含浸した後、120℃程度の温度で乾燥し、空气中、500℃で焼成した。この後、水素を含む還元雰囲気下、500℃の温度で4時間還元処理して下記表 1 に示す組成の触媒 ( $\text{Pd}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  系触媒) を製造した。

【0052】

得られた実施例 1 ~ 7 の触媒および3~4mmの球状をなす市販の銅-亜鉛系触媒(比較例 1, 2) をそれぞれ前述した図 2 に示す一酸化炭素変成装置の反応

容器内に 1 0 0 m L 充填し、下記表 1 に示す温度の改質模擬ガスを 2 0 0 L／h で流し、出口の C O 濃度を測定した。前記改質模擬ガスは、水素 4 5 %、炭酸ガス 1 0 %、C O 7 %、窒素 2 0 %、残り水蒸気の組成のものを用いた。

【0 0 5 3】

その結果を下記表 1 に示す。なお、下記表 1 の出口 C O 濃度欄における（1）は、触媒を 2 5 0 ℃で、4 時間還元後、触媒層を所定の温度にして改質模擬ガスを導入した時の定常状態での出口濃度を示す。同欄の（2）は、前記（1）の定常状態試験終了後、改質模擬ガスを停止して、そのまま冷却、2 4 時間放置し、再度触媒層を加熱、所定の温度にした後、改質模擬ガスを導入して 1 0 分後の出口濃度を示す。同欄における（3）は、前記（2）と同様の手順で、改質ガス導入、4 時間後の出口濃度を示す。

【0 0 5 4】

【表 1】

	触媒組成	触媒層温度 (°C)		出口CO濃度*		
		入口	出口	(1)	(2)	(3)
実施例 1	0.3%Pt/ TiO <sub>2</sub> (担体)	300	250	0.51	0.52	0.51
実施例 2	0.1%Pt-1.0%CeO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> (担体)	350	250	0.63	0.65	0.63
実施例 3	0.3%Pt-0.5%CeO <sub>2</sub> - 0.5%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (担体)	250	250	0.42	0.43	0.42
実施例 4	1.0%Pt-1.0%CeO <sub>2</sub> - 1.0%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (担体)	250	250	0.40	0.40	0.40
実施例 5	1.0%Pd/ TiO <sub>2</sub> (担体)	300	250	0.55	0.60	0.55
実施例 6	1.0%Pd/ ZnO (担体)	250	250	0.45	0.48	0.45
実施例 7	1.0%Pd-0.5%CeO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (担体)	300	250	0.50	0.57	0.50
比較例 1	25%Cu-40%ZnO-35%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	250	0.40	1.5	0.40
比較例 2	25%Cu-40%ZnO-35%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	250	0.40	1.8	0.60

\* : 出口CO濃度の (1) は、触媒を 250°C で、4 時間還元後、触媒層を所定の温度にして改質模擬ガスを導入した時の定常状態での出口濃度を示す。

出口CO濃度の (2) は、前記 (1) の定常状態試験終了後、改質模擬ガスを停止して、そのまま冷却、24 時間放置し、再度触媒層を加熱、所定の温度にした後、改質模擬ガスを導入して 10 分後の出口濃度を示す。

出口CO濃度の (3) は、(2) と同様の手順で、改質ガス導入、4 時間後の出口濃度を示す。

## 【0055】

前記表 1 から明らかなように実施例 1～7 の触媒は、空気に曝されても酸化されず、還元操作を省略できることから、これらの触媒が充填された一酸化炭素変成装置では起動が容易でかつ迅速に CO 濃度を低減できることがわかる。これに対し、比較例 1 の触媒は一部酸化されるため、この触媒が充填された一酸化炭素変成装置では還元操作が必要になり、起動時間を短くすることができない。

## 【0056】

また、実施例 1～7 の触媒は耐熱性が充分であるため、これらの触媒が充填さ

れた一酸化炭素変成装置では高温運転が可能で、操作温度範囲を広くすることができ、装置をコンパクト化することができる。これに対し、比較例 2 の触媒は耐熱性が充分でないため、入口温度 350℃では、再起動後の定常状態での CO 濃度が高くなっている。

【0057】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば起動が容易で、かつ操作温度範囲も広く、コンパクト化が可能であるため、起動／停止の多い燃料電池に適した一酸化炭素変成装置を提供できる。

【0058】

また、本発明によれば迅速な起動ができ、かつ操作温度範囲が広い一酸化炭素変成装置を備えた効率運転が可能で、車の動力源等に有効な燃料電池発電システムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係わる燃料電池発電システムを示す概略図。

【図 2】

図 1 の燃料電池発電システムに組み込まれる一酸化炭素変成装置を示す概略図。

【符号の説明】

- 10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>…熱交換器、
- 20…脱硫器、
- 30…改質器、
- 40…一酸化炭素変成装置、
- 43…反応容器、
- 46…触媒、
- 47…冷却コイル、
- 50…一酸化炭素精製器、
- 60…燃料電池、

特平 1 1 — 0 3 2 4 5 4

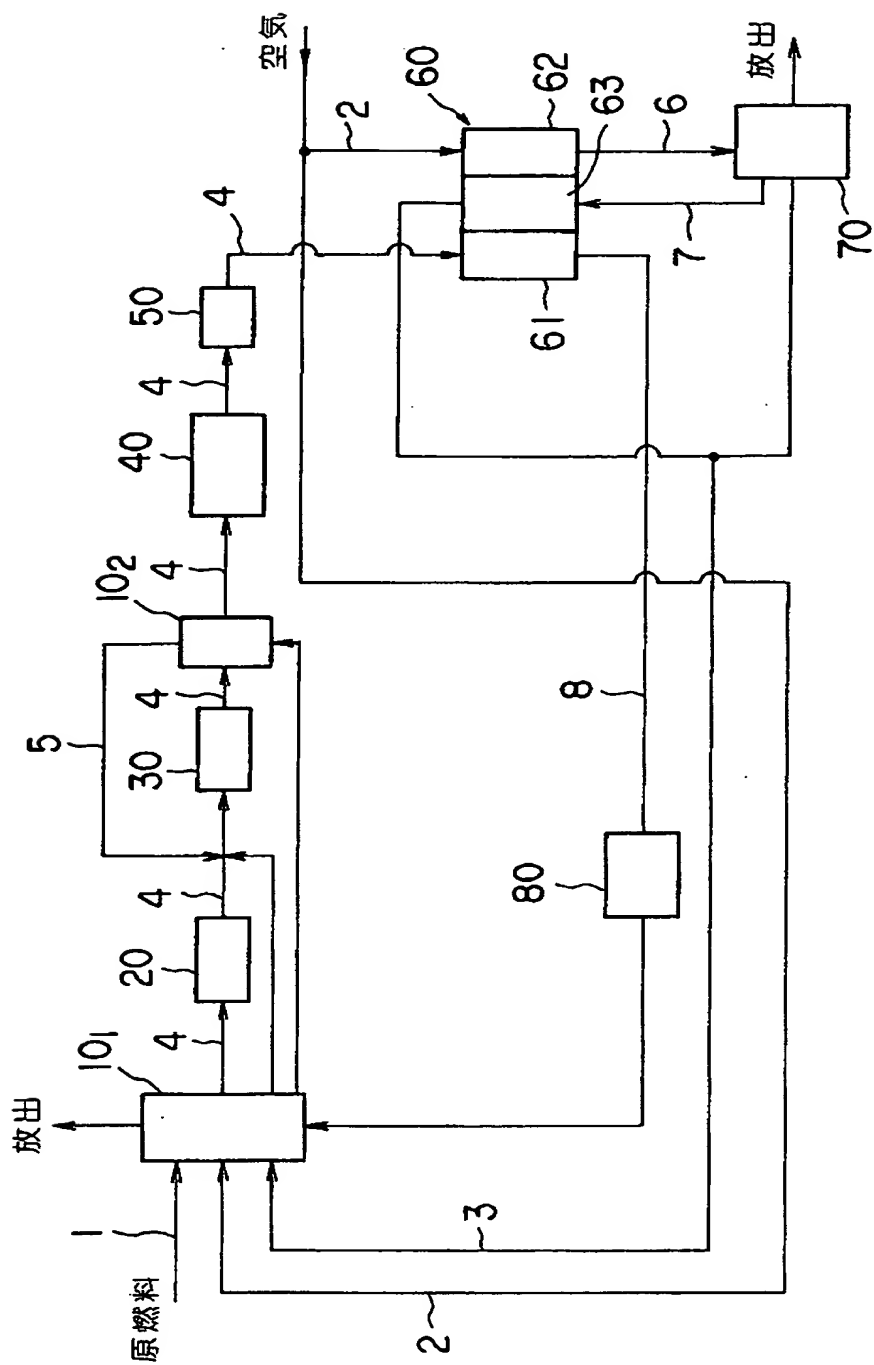
6 1 …燃料極、

6 2 …酸化剤極。

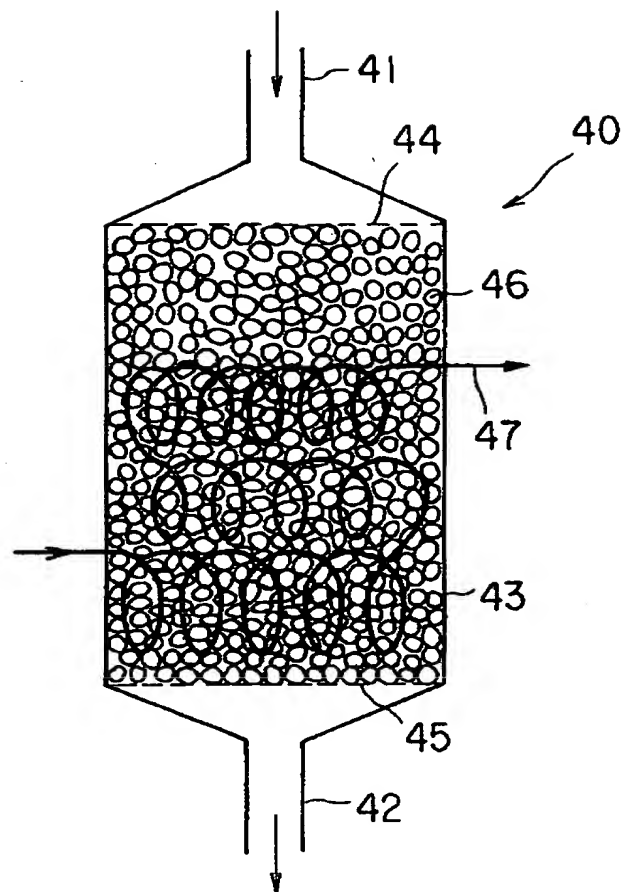
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 迅速な起動ができ、かつ操作温度範囲が広い燃料電池用一酸化炭素変成装置を提供する。

【解決手段】 表面に塩基点を持つ担体に少なくとも白金またはパラジウムを担持させた触媒を備えることを特徴とする。

【選択図】 図 2



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 0 7 8 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地
氏 名	株式会社東芝